

PAT-NO: JP409111089A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09111089 A
TITLE: SEMICONDUCTIVE COMPOSITION
PUBN-DATE: April 28, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
GOTO, KAZUHIKO	
ISHIKAWA, IZUMI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUJIKURA LTD N/A	

APPL-NO: JP07274550
APPL-DATE: October 23, 1995

INT-CL (IPC): C08L051/06 , C08K003/04 , C08K005/36 , H01B001/24 , H01B009/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a semiconductive composition excellent in adhesivity to and releasability from an insulator of a power cable, extrusion processability, surface smoothness and electroconductivity, capable of forming an external semiconductive layer excellent in electroconductivity as well.

SOLUTION: This semiconductive composition is obtained by blending 100 pts.wt. of a styrene-modified ethylene-vinyl acetate copolymer prepared by grafting 3-10wt.% of a styrene-based monomer onto an ethylene-vinyl acetate copolymer having 20-30wt.% vinyl acetate content with 40-80 pts.wt. of oil furnace carbon black having 35-45nm average particle diameter and 55-65mg/g iodine adsorption and 155-180cc/100g DBP oil absorption and 1.5-5 pts.wt. of an antioxidant.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-111089

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/06	L L D		C 0 8 L 51/06	L L D
C 0 8 K 3/04			C 0 8 K 3/04	
5/36			5/36	
H 0 1 B 1/24			H 0 1 B 1/24	E
9/02			9/02	B
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)				
(21) 出願番号	特願平7-274550		(71) 出願人	000005186
(22) 出願日	平成7年(1995)10月23日			株式会社フジクラ
				東京都江東区木場1丁目5番1号
			(72) 発明者	後藤 和彦
				東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
				社フジクラ内
			(72) 発明者	石川 泉
				東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
				社フジクラ内
			(74) 代理人	弁理士 志賀 正武

(54) 【発明の名称】 半導電性組成物

(57) 【要約】

【課題】 電力ケーブルの絶縁体に対する良好な密着性と易剥離性を具備し、かつ押出加工性、表面平滑性、導電性にも優れる外部半導電層が形成できる半導電性組成物を得る。

【解決手段】 酢酸ビニル含量20～30重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体にスチレン系モノマーを3～10重量%グラフト処理して得られたスチレン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体100重量部に対して、平均粒子径35～45nm、ヨウ素吸着量55～65mg/g、DBP吸油量155～180cc/100gであるオイルファーネスカーボンブラック40～80重量部、老化防止剤1.5～5重量部を配合してなる半導電性組成物。

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-111089

(43)公開日 平成9年(1997)4月28日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 51/06	LLD		C 0 8 L 51/06	LLD
C 0 8 K 3/04			C 0 8 K 3/04	
5/36			5/36	
H 0 1 B 1/24			H 0 1 B 1/24	E
9/02			9/02	B
審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 5 頁)				

(21)出願番号 特願平7-274550

(22)出願日 平成7年(1995)10月23日

(71)出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(72)発明者 後藤 和彦

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(72)発明者 石川 泉

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(74)代理人 弁理士 志賀 正武

(54)【発明の名称】 半導電性組成物

(57)【要約】

【課題】 電力ケーブルの絶縁体に対する良好な密着性と易剥離性を具備し、かつ押出加工性、表面平滑性、導電性にも優れる外部半導電層が形成できる半導電性組成物を得る。

【解決手段】 酢酸ビニル含量20～30重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体にスチレン系モノマーを3～10重量%グラフト処理して得られたスチレン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体100重量部に対して、平均粒子径35～45nm、ヨウ素吸着量55～65mg/g、DBP吸油量155～180cc/100gであるオイルファーネスカーボンブラック40～80重量部、老化防止剤1.5～5重量部を配合してなる半導電性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酢酸ビニル含量20～30重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体にスチレン系モノマーを3～10重量%グラフト処理して得られたスチレン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体100重量部に対して、平均粒子径35～45nm、ヨウ素吸着量55～65mg/g、DBP吸油量155～180cc/100gであるオイルファーネスカーボンブラック40～80重量部、老化防止剤1.5～5重量部を配合してなる半導電性組成物。

【請求項2】 上記老化防止剤が、4,4'-チオビス-(6-第3ブチル-3-メチルフェノール)である請求項1記載の半導電性組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載の半導電性組成物からなる外部半導電層を有する電力ケーブル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチック絶縁電力ケーブルの外部半導電層に有用な半導電性組成物、特に架橋ポリエチレン絶縁体との密着性および剥離性の両方に優れ、かつ押出加工性、表面平滑性にも優れた外部半導電層を形成することのできる半導電性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック絶縁電力ケーブル、特に、架橋ポリエチレン絶縁電力ケーブルの外部半導電層は、押出被覆により形成されるのが一般的である。この外部半導電層は、コロナ放電を起こさないよう、架橋ポリエチレン絶縁体と密着している必要がある。しかし、一方では、ケーブルの端処理を行う場合、絶縁体を傷付けることなく容易に外部半導電層を取り除くことが要求されている。従って、通常は絶縁体と良好に密着し、必要に応じて容易に剥離することができるとなる外部半導電層が望まれている。このような半導電層を得るには、架橋ポリエチレン絶縁体と親和性を持たないポリマーをベースとすることが有効であり、従来より、エチレン-酢酸ビニル共重合体をベースとする組成物が用いられてきている。

【0003】このような半導電性組成物として、特公平5-77123号公報に開示のものがある。この半導電性組成物は、エチレン-酢酸ビニル共重合体を主体とするベースポリマーに、パラフィンワックスなどのワックス状炭化水素と平均粒子径25～40nm、ヨウ素吸着量40～60mg/g、DBP吸油量120～150ml/100gのファーネスカーボンブラックを配合したもので、特にワックス状炭化水素とファーネスカーボンブラックの相乗作用により、優れた剥離性と押出加工性が得られると言うものである。

【0004】しかしながら、この半導電性組成物にあっては、ワックス状炭化水素の配合により組成物の耐熱性が低下することがあり、また上記ファーネスカーボン

ブラックはベースポリマー中への分散が良好ではなく、外部半導電層としたときにその表面に微小な突起が多数生じ、この微小突起による水トリーを誘発する場合があります、また十分な導電性が得られにくいなどの不都合があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】よって、本発明における課題は、良好な密着性と易剥離性の両方を確保しつつ、優れた押出加工性、表面平滑性、導電性を有する外部半導電層となりうる半導電性組成物を得ることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる課題は、酢酸ビニル含量20～30重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体にスチレン系モノマーを3～10重量%グラフト処理して得られたスチレン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体100重量部に対して、平均粒子径35～45nm、ヨウ素吸着量55～65mg/g、DBP吸油量155～180cc/100gであるオイルファーネスカーボンブラック40～80重量部、老化防止剤1.5～5重量部を配合してなる半導電性組成物によって解決される。

【0007】

【作用】上記オイルファーネスカーボンブラックの使用により、良好な導電性、押出加工性、表面平滑性が得られ、老化防止剤の使用により絶縁体と外部半導電層との界面における共架橋が阻害され、優れた剥離性が得られる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるスチレン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体は、酢酸ビニル含有量が20～30重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体に、スチレン、メチルスチレン、 α -メチルスチレン、クロルメチルスチレンなどのスチレン系モノマーをグラフト共重合したものである。このグラフト共重合は、エチレン-酢酸ビニル共重合体粒子にスチレン系モノマーの大部分を含浸せしめたのち、水性懸濁重合する方法などによって行われる。このグラフト共重合体中のスチレン系モノマーの量は3～10重量%とされ、3重量%未満では剥離性が低下し、10重量%を越えると組成物の溶融粘度が上昇して押出加工性が低下する。また、エチレン-酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニル含有量が20重量%未満では、剥離性が低く、30重量%を越えるとベレット間の融着が生じやすく加工性に支障を来す。

【0009】また、本発明で用いられるオイルファーネスカーボンブラックの平均粒子径は電子顕微鏡法によるものであり、35nm未満ではコンパウンドの粘度が上昇するため加工性が悪くなり、45nmを越えると十分な導電性が得られない。また、ヨウ素吸着量は、JIS-K-6221によるものであり、55mg/g未満で

は導電性が不足し、65mg/gを越えると溶融粘度が大きくなり、押出加工性が低下する。DBP吸油量は、JIS-K-6221によるもので、155cc/100g未満では導電性が不足となり、180cc/100gを越えるとコンパウンドの粘度が上昇し不都合となる。

【0010】このオイルファーネスカーボンブラックの配合量は、スチレン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体100重量部に対して、40~80重量部の範囲とされ、40重量部未満では導電性が不足し、80重量部を越えるとコンパウンドの粘度が上昇するために不都合となる。また、上記特定のオイルファーネスカーボンブラック以外に混練作業性、剥離性に支障がない限り、アセチレンブラックを併用することもできる。

【0011】本発明では、また老化防止剤を必須成分とし、老化防止剤をスチレン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体100重量部に対して1.5~5重量部添加される。1.5重量部未満では絶縁体と外部半導電層との界面での共架橋を阻害することができなくなり十分な剥離性が得られず、5重量部を越えると混練性、機械的強度が低下して好ましくない。この老化防止剤としては、4,4'-チオビス(6-第3ブチル-3-メチルフェノール)が上述の効果を得るうえで、最も好ましいが、これ以外に2,6,ジ-第3ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第3ブチルフェノール)スチレン化フェノール、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミンなども良好な効果を示し、使用可能である。

【0012】本発明の半導電性組成物は、架橋型でも非架橋型でもよい。架橋型とする場合にはジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチル-ペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチル-ペルオキシ)ヘキシン、1,3-ビス(第3ブチル-ペルオキシイソプロピル)ベンゼンなどの過酸化物をベースポリマー100重量部に対して0.2~2重量部程度配合すればよい。また、本発明の組成物にあっては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉛、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩や脂肪酸エステルなどの滑剤を必要に応じて配合することができる。

【0013】本発明の電力ケーブルは、上述の半導電性組成物をバンバリミキサなどで混練し、これをポリエチレンなどの絶縁体上に押出被覆して外部半導電層としたものである。外部半導電層の押出成形は、絶縁体の押出成形と同時に共押出によって行うこともできる。この外部半導電層の厚みは、通常0.2~2mm程度とされる。

【0014】本発明の半導電性組成物にあっては、これを外部半導電層とした際、絶縁体と良好に密着し、必要に応じて絶縁体から容易に剥離することができる。また、優れた機械的特性を有し、表面が平滑で微小な突起が無く、熱安定性に優れ、溶融粘度が低く、押出加工性も良好となる。また、導電性も良好となる。

【0015】以下、具体例を示す。ベースポリマーとして、酢酸ビニル含量28重量%、メルトフローレート4のエチレン-酢酸ビニル共重合体にスチレンモノマーを種々の割合でグラフト共重合させて、スチレンモノマー含有量が0重量%、2重量%、5重量%、7重量%および12重量%のスチレン変性エチレン-酢酸ビニル共重合体(以下、S-EVA-0, S-EVA-2, S-EVA-5, S-EVA-7, S-EVA-12と表記する。)を用い、これに表1ないし表3に示すオイルファーネスカーボンブラック、老化防止剤、有機過酸化物、滑剤を配合し、バンバリミキサで混練して半導電性組成物とした。

【0016】これらの半導電性組成物を架橋ポリエチレン絶縁体上に押出被覆して外部半導電層としたうえ、窒素ガス雰囲気中で赤外線ヒーターを用いて加熱、架橋し、6kV 1×100mm²の架橋ポリエチレン絶縁電力ケーブルを製造した。この電力ケーブルの外部半導電層について、剥離性、押出加工性、平滑性、導電性を検討した。

【0017】剥離性は、得られた電力ケーブルの外部半導電層にケーブルの長手方向に0.5インチ幅の平行な切り目を入れ、50℃で絶縁体からの剥離の容易さで評価した。押出加工性は、半導電性組成物を押出機で押し出す際、組成物が押出機から出ないか、電動機の負荷が著しく高い場合を×として評価した。

【0018】平滑性は、得られたケーブルの外部半導電層の表面を面積10cm²にわたって顕微鏡観察し、50μm以上の高さの突起の有無によって評価し、突起が無い場合を○とし、5個未満の場合は△とし、5個以上ある場合には×として表示した。導電性は、外部半導電層の体積抵抗率を測定し、その値が10⁴Ω・cm未満のものを○とし、10⁴~10⁵Ω・cmのものを△とし、10⁵Ω・cmを越えるものを×として表示した。

【0019】また、表1ないし表3において、FCB-Aは平均粒子径40nm、ヨウ素吸着量60mg/g、DBP吸油量170cc/100gのオイルファーネスカーボンブラックを示し、FCB-Xは平均粒子径30nm、ヨウ素吸着量50mg/g、DBP吸油量135cc/100gのオイルファーネスカーボンブラックを示す。さらに、老化防止剤には、4,4'-チオビス(6-第3ブチル-3-メチルフェノール)を用い、滑剤にはステアリン酸亜鉛を、有機過酸化物にはジクミルパーオキサイドを用いた。配合量はすべて重量部で表した。結果を表1ないし表3に示す。

【0020】

* *【表1】

試験 No.	1	2	3	4	5
S-EVA-0	100				
S-EVA-2		100			
S-EVA-5			100		
S-EVA-7				100	
S-EVA-12					100
FCB-A	50	50	50	50	50
老化防止剤	3	3	3	3	3
有機過酸化物	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滑 剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
押出加工性	○	○	○	○	○
剥離性	×	×	○	○	○
平滑性	○	○	○	○	○

【0021】

※ ※【表2】

試験 No.	6	7	8	9	10
S-EVA-7	100	100	100	100	100
FCB-A	50	50	50	50	50
老化防止剤	0.3	1.0	1.5	2	3
有機過酸化物	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滑 剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
押出加工性	○	○	○	○	○
剥離性	×	×	○	○	○
平滑性	○	○	○	○	○

【0022】

★ ★【表3】

7		8						
試験 No.	11	12	13	14	15	16	17	18
S-EVA-7	100	100	100	100	100	100	100	100
FCB-A	35	40	50	60	65	90		
FCB-X							40	60
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2
有機過酸化物	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滑 剤	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
押出加工性	○	○	○	○	○	×	○	○
剥 離 性	×	○	○	○	○	○	×	○
導 電 性	×	○	○	○	○	○	×	△
平 滑 性	○	○	○	○	○	○	△	△

【0023】表1ないし表3の結果から、本発明の半導電性組成物は、押出加工性、剥離性、平滑性、導電性に優れた外部半導電層を形成しうることが明らかである。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の半導電性*

*組成物によれば、絶縁体に対する良好な密着性と易剥離性の両方を有し、かつ優れた押出加工性、表面平滑性、導電性を有する電力ケーブル用の外部半導電層を得ることができ。